

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】

特開平10-237431

(43)【公開日】

平成10年(1998)9月8日

## Public Availability

(43)【公開日】

平成10年(1998)9月8日

## Technical

(54)【発明の名称】

超撥水性表面を有する部材

(51)【国際特許分類第6版】

C09K 3/18 104

102

B32B 27/30

C09D 5/00

127/12

183/04

【FI】

C09K 3/18 104

102

B32B 27/30 D

C09D 5/00 Z

127/12

183/04

【請求項の数】

3

【出願形態】

FD

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 10 - 2374 31

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) September 8 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) September 8 days

(54) [Title of Invention]

MEMBER WHICH POSSESSES SUPER WATER  
REPELLENCY CHARACTERISTIC SURFACE

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C09K 3/18 104

102

B32B 27/30

C09D 5/00

127/12

183/04

【FI】

C09K 3/18 104

102

B32B 27/30 D

C09D 5/00 Z

127/12

183/04

[Number of Claims]

3

[Form of Application]

FD

## 【全頁数】

6

## [Number of Pages in Document]

6

## Filing

## 【審査請求】

未請求

## [Request for Examination]

Unrequested

## (21)【出願番号】

特願平9-59826

## (21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 9 - 59826

## (22)【出願日】

平成9年(1997)2月27日

## (22) [Application Date]

1997 (1997) February 27 days

## Parties

## Applicants

## (71)【出願人】

## 【識別番号】

000010087

## 【氏名又は名称】

東陶機器株式会社

## 【住所又は居所】

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

## (71) [Applicant]

## [Identification Number]

000010087

## [Name]

TOTO LTD. (DB 69-057-3886 )

## [Address]

Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku Nakajima 2-1-1

## Inventors

## (72)【発明者】

## 【氏名】

北村 厚

## 【住所又は居所】

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号  
東陶機器株式会社内

## (72)【発明者】

## 【氏名】

早川 信

## 【住所又は居所】

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号  
東陶機器株式会社内

## (72)【発明者】

## 【氏名】

町田 光義

## 【住所又は居所】

## (72) [Inventor]

## [Name]

Kitamura thick

## [Address]

Inside of Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku  
Nakajima 2-1-1 Toto Ltd. (DB 69-057-3886 )

## (72) [Inventor]

## [Name]

Hayakawa trust

## [Address]

Inside of Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku  
Nakajima 2-1-1 Toto Ltd. (DB 69-057-3886 )

## (72) [Inventor]

## [Name]

Machida Mitsuyoshi

## [Address]

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号  
東陶機器株式会社内

Inside of Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku  
Nakajima 2-1-1 Toto Ltd. (DB 69-057-3886 )

# Abstract

(57)【要約】

【課題】

基材表面が水との接触角に換算して  $140^{\circ}$  以上の超撥水性を呈し、かつその超撥水性を恒久的に維持することが可能な部材の提供。

【解決手段】

基材表面に、光触媒粒子とシリコンと撥水性フッ素樹脂、或いは光触媒粒子と無定形シリカと撥水性フッ素樹脂とを含有する表面層が形成されており、前記表面層の膜厚は撥水性フッ素樹脂の2次粒子径よりも小さいことを特徴とする超撥水性表面を有する部材。

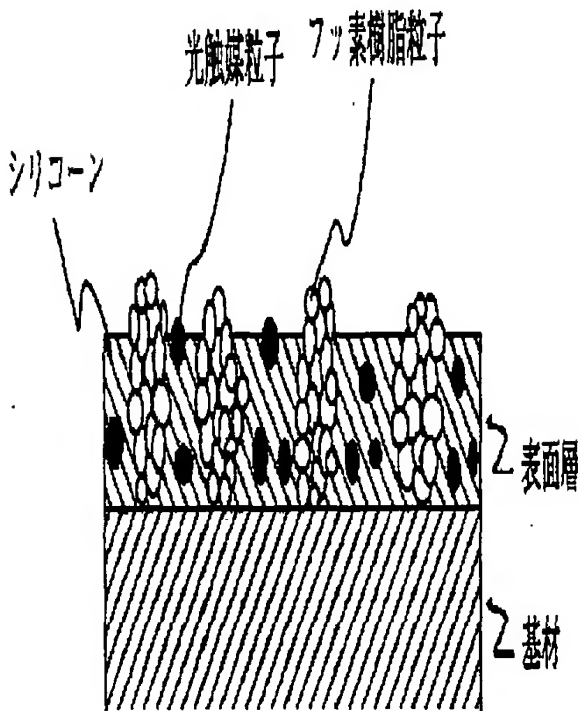
(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

substrate surface converting to contact angle of water, super water repellency characteristic of  $140^{\circ}$  degrees or greater is displayed, at same time maintains that super water repellency characteristic in durable offer of possible member.

[Means to Solve the Problems]

member, which possesses super water repellency characteristic surface which designates thing where in substrate surface, surface layer which contains the photocatalyst particle and silicone and water repellency fluoroplastics, or photocatalyst particle and amorphous silica and the water repellency fluoroplastics is formed, as for film thickness of aforementioned surface layer is small in comparison with secondary particle diameter of water repellency fluoroplastics as feature



# Claims

【特許請求の範囲】

【請求項1】

[Claim(s)]

[Claim 1]

基材表面に光触媒性酸化物粒子とシリコンと撥水性フッ素樹脂とを含有する表面層が形成されており、かつ前記表面層の膜厚は撥水性フッ素樹脂の 2 次粒子径よりも小さいことを特徴とする超撥水性表面を有する部材。

【請求項 2】

基材表面に、光触媒性酸化物粒子と無定型シリカと撥水性フッ素樹脂とを含有する表面層が形成されており、かつ前記表面層の膜厚は撥水性フッ素樹脂の 2 次粒子径よりも小さいことを特徴とする超撥水性表面を有する部材。

【請求項 3】

基材表面に、光触媒性酸化物粒子とシリコンと無定型シリカと撥水性フッ素樹脂とを含有する表面層が形成されており、かつ前記表面層の膜厚は撥水性フッ素樹脂の 2 次粒子径よりも小さいことを特徴とする超撥水性表面を有する部材。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、表面が水との接触角に換算して 140° 以上の超撥水性を呈し、かつその超撥水性を恒久的に維持可能な部材に関する。

より詳しくは防滴性に優れる表面を有する部材に関する。

また水切れ性に優れる表面を有する部材に関する。

また水系汚れが付着しにくい表面を有する部材に関する。

また流水洗浄性に優れる表面を有する部材に関する。

また着雪防止性に優れる表面を有する部材に関する。

【0002】

member, which possesses super water repellency characteristic surface which designates thing where surface layer which contains photocatalytic oxide particle and the silicone and water repellency fluoroplastics in substrate surface is formed, at same time as for film thickness of aforementioned surface layer is small in comparison with the secondary particle diameter of water repellency fluoroplastics as feature

[Claim 2]

member, which possesses super water repellency characteristic surface which designates thing where in substrate surface, surface layer which contains the photocatalytic oxide particle and amorphous silica and water repellency fluoroplastics is formed, at same time as for film thickness of aforementioned surface layer is small in comparison with the secondary particle diameter of water repellency fluoroplastics as feature

[Claim 3]

member, which possesses super water repellency characteristic surface which designates thing where in substrate surface, surface layer which contains the photocatalytic oxide particle and silicone and amorphous silica and water repellency fluoroplastics is formed, at same time as for film thickness of aforementioned surface layer is small in comparison with secondary particle diameter of water repellency fluoroplastics as feature

[Description of the Invention]

【0001】

[Technological Field of Invention]

this invention, surface converting to contact angle of water, displays super water repellency characteristic of 140 degrees or greater, at same time that super water repellency characteristic regards sustainable member in durable.

Furthermore details regard member which possesses surface which is superior in drip resistance.

In addition it regards member which possesses surface which is superior in water removal behavior.

In addition it regards member which possesses surface where the aqueous system soiling is difficult to deposit.

In addition it regards member which possesses surface which is superior in running water rinse characteristic.

In addition it regards member which possesses surface which is superior in prevention of snow adhesion characteristic.

【0002】

## 【従来の技術】

自動車のフロントガラス、サイドガラス、ドアミラー、フェンダミラー、道路鏡が雨天に降雨や水しぶきを受けて、離散した多数の水滴が付着して、可視性を失うことはしばしば経験されることである。

また、送電線に水滴が付着すると、水滴の形状は下向きの円錐状となるため、放電しやすくなり、送電ロスに繋がる。

また冬季には水滴がツララ状に垂れ下がり、先端は尖ってさらに放電量が多くなる。

また、碍子の沿面絶縁性は、水滴の付着により著しく低下する。

また、熱交換器では、フィンに付着した湿分が水滴状に成長して、フィン間に毛細管現象により保持され、水滴がフィン間を流れる空気の抵抗となり、熱交換効率を低下させる。

また、降雪地域の屋根では、多量の着雪のため、その重みによって屋根の変形が生じるおそれがあり、そのため頻繁に重労働である雪おろしを行う必要があった。

また、降雪地域のアンテナでは、着氷雪が電界強度の低下等の通信障害の原因となることがあった。

また、浴槽ではエプロン部に水垢汚れが付着しやすく、それが使用する浴槽の美観を損ねることがあった。

【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記水滴付着による諸課題は流滴性表面を形成することにより解決される。

従来の通念では、上記流滴性を表面で発現させるために、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のような撥水性の塗料を基材表面に被覆することが提案されている。

しかしながら、ポリテトラフルオロエチレン板では110°程度と撥水性能が充分でなく、かつ表面が静電気を帯びやすいため、埃等が付着しやすく、上記撥水性能も維持されにくい。

さらに後述する実施例に示したように、上記撥水性の塗料を被覆した表面に水滴を付着させ、基材を傾斜させた場合には、60°以上傾斜させ

## [Prior Art]

windshield, side glass, door mirror, fender mirror, road face of automobile receiving rainfall and water splash to the rainy sky, multiple water drop which dispersed depositing, fact that losing the visibility means often is experienced.

In addition, when water drop deposits in transmission line, configuration of the water drop because it becomes cone of downward, becomes easy, todischarge is connected to transmission of electricity loss.

In addition in Winter water drop as for dripping, end becoming pointed, furthermore discharge amount becomes many in ツ LARA condition.

In addition, parallel surface insulating property of insulator decreases considerably with the deposit of water drop.

In addition, with heat exchanger, moisture which deposits in fin growing in water drop, it is kept between fin by capillary phenomena, the water drop between fin becomes resistance of air which flows, heat exchange efficiency decreases.

In addition, with roof of snowfall region, because of snow adhesion of the large amount, there is a possibility deformation of roof occurring with weight, because of that it was necessary to do snow lowering which is a heavy labor in frequent.

In addition, with antenna of snowfall region, ice and snow adhesion becomes cause of decrease or other communication disorder of electric field strength, was.

In addition, with bath water stain soiling is easy to deposit in apron part, fine appearance of bath which that uses is impaired, was.

【0003】

## [Problems to be Solved by the Invention]

problem are solved with above-mentioned water drop deposit style by forming drop characteristic surface.

With conventional common idea, in order to reveal above-mentioned style drop characteristics with surface, paint of water repellency like polytetrafluoroethylene (PTFE) is covered is proposed to substrate surface.

But, with polytetrafluoroethylene sheet 110° extent and water repelling ability not to be a satisfactory, at the same time surface damages to have static electricity easily, dirt etc is easy to deposit, also above-mentioned water repelling ability is difficult to be maintained.

Furthermore as shown in Working Example which it mentions later, in order water drop depositing, when substrate it inclines, unless 60 degrees or greater it inclines, at same time

ないと水滴は容易に動かず、かつ動いた場合に水滴の頂点が優先的に移動し、糸を引くように動くために、水滴落下後に水跡が移動した部分に残留してしまい、十分な流動性、防滴性を有しない。

【0004】

本発明は上記事情を鑑みてなされたものであり、表面が水との接触角に換算して  $140^\circ$  以上の超撥水性を呈し、かつその超撥水性を恒久的に維持可能な部材を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明では、上記課題を解決すべく、基材表面に光触媒性酸化粒子とシリコンと撥水性フッ素樹脂とを含有する表面層が形成されており、かつ前記表面層の膜厚は撥水性フッ素樹脂の2次粒子径よりも小さいことを特徴とする超撥水性表面を有する部材を提供する。

このような構成にすることにより、光触媒を光励起したときに、光触媒作用によりシリコン分子中のケイ素原子に結合した有機基が少なくとも部分的に水酸基に置換されて親水性を呈するようになり、シリコンが外気に露出した部分、及び/又は光触媒性酸化粒子が露出した部分からなる親水性を呈する部分と、撥水性フッ素樹脂が外気に露出した撥水性を呈する部分の双方が表面に微視的に分散された構造となる。

このような構造では、親水性表面と撥水性表面が微視的に隣接するため、水滴は本質的に表面になじむことができない。

さらに、ここで撥水性フッ素樹脂の2次粒子径を前記表面層の膜厚よりも大きくすることで、撥水性フッ素樹脂が確実に露出して、上記分散構造がより確実に実現され、表面は巨視的には水との接触角に換算して  $140^\circ$  以上の高度の撥水性を呈するようになる。

さらに、光触媒が存在することにより、撥水性フッ素樹脂表面は光触媒の酸化分解作用により清浄な状態に維持されるので、表面の撥水性

when it moved not to move easily, for the peak of water drop to move water drop to preferential in surface which covered paint of above-mentioned water repellency, to pull yarn in order to move, It remains in portion which water trace moved after water drop falling, satisfactory style drop characteristics, does not possess drip resistance.

[0004]

As for this invention considering above-mentioned situation, being something which it is possible, surface converting to contact angle of water, it displays super water repellency characteristic of 140 degrees or greater, at the same time to durable sustainable member it is offered designates that super water repellency characteristic as objective.

[0005]

[Means to Solve the Problems]

With this invention, in order that above-mentioned problem is solved, the surface layer which contains photocatalytic oxide particle and silicone and water repellency fluoroplastics in the substrate surface is formed, at same time film thickness of aforementioned surface layer in comparison with secondary particle diameter of water repellency fluoroplastics offers member which possesses super water repellency characteristic surface which designates small thing as feature.

When photoexcitation doing photocatalyst by making this kind of constitution, organic group which is connected to silicon atom in silicone molecule with photocatalytic activity being substituted by partially hydroxy group at least, it reaches point where hydrophilicity is displayed, portion which displays hydrophilicity which consists of portion which portion, and/or photocatalytic oxide particle which silicone exposes in the external air exposes and, It becomes structure where both parties of portion which displays water repellency which water repellency fluoroplastics exposes in external air are dispersed to the microscopic to surface.

With this kind of structure, because hydrophilic surface and water repellent surface are adjacent to microscopic, as for water drop it adapts to surface essentially, it is not possible.

Furthermore, by fact that it enlarges secondary particle diameter of water repellency fluoroplastics in comparison with film thickness of aforementioned surface layer, water repellency fluoroplastics exposing securely here, above-mentioned dispersed structure is actualized more securely, surface converting to contact angle of water in macroscopic, reaches point where it displays high-level water repellency of 140 degrees or greater.

Furthermore, due to fact that photocatalyst exists, because water repellency fluoroplastics surface is maintained to clean state by oxidative decomposition action of

は恒久的に維持される。

また表面に微視的に親水性を呈する部分が露出しているので、テトラフルオロエチレンと比較して静電気を帯びにくく、埃も付着しにくい。

表面が  $140^\circ$  以上の高度の撥水性を呈すると、水滴は本質的に表面になじむことができない。

従って、部材表面は付着水滴が容易に流滴し、かつ水跡を残さないようになる。

【0006】

本発明の他の態様においては、基材表面に光触媒性酸化物粒子と無定型シリカと撥水性フッ素樹脂とを含有する表面層が形成されており、かつ前記表面層の膜厚は撥水性フッ素樹脂の2次粒子径よりも小さいことを特徴とする超撥水性表面を有する部材を提供する。

このような構成にすることにより、表面層中の無定型シリカ及び/又は光触媒性酸化物粒子が外気に露出した親水性を呈する部分と、撥水性フッ素樹脂が外気に露出した撥水性を呈する部分の双方が表面に微視的に分散された構造となる。

このような構造では、親水性表面と撥水性表面が微視的に隣接するため、水滴は本質的に表面になじむことができない。

さらに、ここで撥水性フッ素樹脂の2次粒子径を前記表面層の膜厚よりも大きくすることで、撥水性フッ素樹脂が確実に露出して、上記分散構造がより確実に実現され、表面は巨視的には水との接触角に換算して  $140^\circ$  以上の高度の撥水性を呈するようになる。

さらに、光触媒が存在することにより、撥水性フッ素樹脂表面は光触媒の酸化分解作用により清浄な状態に維持されるので、表面の撥水性は恒久的に維持される。

また表面に微視的に親水性を呈する部分が露出しているので、テトラフルオロエチレンと比較して静電気を帯びにくく、埃も付着しにくい。

photocatalyst, water repellency of surface is maintained to durable.

In addition because portion which in surface displays hydrophilicity in microscopic has exposed, it is difficult to have static electricity by comparison with tetrafluoroethylene, also dirt is difficult to deposit.

When surface displays high-level water repellency of  $140^\circ$  degrees or greater, water drop adapts to surface essentially, it is not possible.

Therefore, as for member surface deposited water drop becomes style only dropwater trace residue will be easily.

[0006]

Regarding other embodiment of this invention, surface layer which contains the photocatalytic oxide particle and amorphous silica and water repellency fluoroplastics in substrate surface is formed, at sametime film thickness of aforementioned surface layer in comparison with the secondary particle diameter of water repellency fluoroplastics offers member which possesses super water repellency characteristic surface which designates small thing as feature.

It becomes structure where both parties of portion which displays water repellency which portion and water repellency fluoroplastics which display hydrophilicity which amorphous silica and/or photocatalytic oxide particle in surface layer exposes in external air by making this kind of constitution, expose in external air are dispersed to microscopic to the surface.

With this kind of structure, because hydrophilic surface and water repellent surface are adjacent to microscopic, as for water drop it adapts to surface essentially, it is not possible.

Furthermore, by fact that it enlarges secondary particle diameter of water repellency fluoroplastics in comparison with film thickness of aforementioned surface layer, water repellency fluoroplastics exposing securely here, above-mentioned dispersed structure is actualized more securely, surface converting to contact angle of water in macroscopic, reaches point where it displays high-level water repellency of  $140^\circ$  degrees or greater.

Furthermore, due to fact that photocatalyst exists, because water repellency fluoroplastics surface is maintained to clean state by oxidative decomposition action of photocatalyst, water repellency of surface is maintained to durable.

In addition because portion which in surface displays hydrophilicity in microscopic has exposed, it is difficult to have static electricity by comparison with tetrafluoroethylene, also dirt is difficult to deposit.

表面が 140°以上の高度の撥水性を呈すると、水滴は本質的に表面になじむことができない。

従って、部材表面は付着水滴が容易に流滴し、かつ水跡を残さないようになる。

【0007】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の具体的な構成について説明する。

本発明の一態様においては、図 1 に示すように、基材表面に光触媒性酸化粒子とシリコンと撥水性フッ素樹脂とを含有する表面層が形成されており、かつ前記表面層の膜厚は撥水性フッ素樹脂の 2 次粒子径よりも小さいことを特徴とする。

撥水性フッ素樹脂の 2 次粒子径が表面層の膜厚よりも大きいので、撥水性フッ素樹脂が外気に接するように確実に露出している。

【0008】

本発明の他の態様においては、図 2 に示すように、基材表面に光触媒性酸化粒子と無定型シリカと撥水性フッ素樹脂とを含有する表面層が形成されており、かつ前記表面層の膜厚は撥水性フッ素樹脂の 2 次粒子径よりも小さいことを特徴とする。

撥水性フッ素樹脂の 2 次粒子径が表面層の膜厚よりも大きいので、撥水性フッ素樹脂が外気に接するように確実に露出している。

【0009】

本発明の他の態様においては、図 3 に示すように、基材表面に光触媒性酸化粒子とシリコンと無定型シリカと撥水性フッ素樹脂とを含有する表面層が形成されており、かつ前記表面層の膜厚は撥水性フッ素樹脂の 2 次粒子径よりも小さいことを特徴とする。

撥水性フッ素樹脂の 2 次粒子径が表面層の膜厚よりも大きいので、撥水性フッ素樹脂が外気に接するように確実に露出している。

【0010】

When surface displays high-level water repellency of 140 degrees or greater, water drop adapts to surface essentially, it is not possible.

Therefore, as for member surface deposited water drop becomes style only dropwater trace residue will be easily.

[0007]

[Embodiment of the Invention]

Next, you explain concerning concrete constitution of this invention.

Regarding one embodiment of this invention, as shown in Figure 1, surface layer which contains photocatalytic oxide particle and silicone and water repellency fluoroplastics in substrate surface is formed, at same time film thickness of aforementioned surface layer designates small thing as feature in comparison with secondary particle diameter of the water repellency fluoroplastics.

Because secondary particle diameter of water repellency fluoroplastics it is large in comparison with the film thickness of surface layer, in order for water repellency fluoroplastics to touch to external air, it has exposed securely.

[0008]

Regarding other embodiment of this invention, as shown in Figure 2, the surface layer which contains photocatalytic oxide particle and amorphous silica and water repellency fluoroplastics in the substrate surface is formed, at same time film thickness of aforementioned surface layer designates small thing as feature in comparison with secondary particle diameter of water repellency fluoroplastics.

Because secondary particle diameter of water repellency fluoroplastics it is large in comparison with the film thickness of surface layer, in order for water repellency fluoroplastics to touch to external air, it has exposed securely.

[0009]

Regarding other embodiment of this invention, as shown in Figure 3, the surface layer which contains photocatalytic oxide particle and silicone and amorphous silica and the water repellency fluoroplastics in substrate surface is formed, at same time film thickness of the aforementioned surface layer designates small thing as feature in comparison with secondary particle diameter of water repellency fluoroplastics.

Because secondary particle diameter of water repellency fluoroplastics it is large in comparison with the film thickness of surface layer, in order for water repellency fluoroplastics to touch to external air, it has exposed securely.

[0010]



光触媒とは、その結晶の伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー(すなわち短い波長)の光(励起光)を照射したときに、価電子帯中の電子の励起(光励起)が生じて、伝導電子と正孔を生成する物質をいい、光触媒性酸化物には、例えば、アナタ-ゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化第二鉄、三酸化ニビスマス、三酸化タングステン、チタン酸ストロンチウム等の酸化物が好適に利用できる。

ここで光触媒性酸化物が、アナタ-ゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウムの場合には、光触媒の光励起に用いる光源としては、太陽光、室内照明、蛍光灯、水銀灯、白熱電灯、キセノンランプ、高圧ナトリウムランプ、メタルハライドランプ、BLB ランプ等が好適に利用できる。

また、光触媒性酸化物が酸化錫の場合には、殺菌灯、BLB ランプ等が好適に利用できる。

光触媒の光励起させるためには、励起光の照度は  $0.001 \text{ mW/cm}^2$  以上あればよいが、 $0.01 \text{ mW/cm}^2$  以上だと好ましく、 $0.1 \text{ mW/cm}^2$  以上だとより好ましい。

【0011】

シリコンには、平均組成式



(式中、R は一価の有機基の 1 種若しくは 2 種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた 2 種以上からなる官能基であり、X はアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、p は  $0 < p < 4$ )

【0012】

撥水性フッ素樹脂には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマ-等が好適に利用できる。

ここで撥水性フッ素樹脂の 2 次粒子径とは、電子顕微鏡的に観察されるフッ素樹脂粒子(1 次粒子)の凝集体の粒径をいう。

【0013】

表面層の膜厚は、 $0.4 \mu\text{m}$  以下にするのが好ましい。

photocatalyst in comparison with conduction band of crystal and energy gap between valence electron band when irradiating optical (excitation light) of large energy (Namely short wavelength), excitation (photoexcitation) of electron in valence electron band occurring, calls substance which can form conducted electron and positive hole, it can utilize for example anatase titanium dioxide, rutile form titanium dioxide, zinc oxide, tin oxide, iron (II) oxide, dibismuth trioxide, tungsten trioxide, strontium titanate or other oxide ideally in photocatalytic oxide.

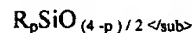
When photocatalytic oxide, it is a anatase titanium dioxide, rutile form titanium dioxide, zinc oxide, strontium titanate here, it can utilize sunlight, interior illumination, fluorescent lamp, mercury lamp, tungsten lamp, xenon lamp, high pressure sodium lamp, metal halide lamp, BLB lamp etcideally as light source which is used for photoexcitation of photocatalyst.

In addition, when photocatalytic oxide is tin oxide, it can utilize sterilization lamp, BLB lamp etcideally.

In order photoexcitation of photocatalyst to do, illumination of excitation light  $0.001 \text{ mW/cm}^2$  or more it should have been, but when they are  $0.01 \text{ mW/cm}^2$  or more, it is desirable, when they are  $0.1 \text{ mW/cm}^2$  or more, it is more desirable.

【0011】

In silicone, average composition formula



It can utilize resin which is displayed with (In Formula, as for R with functional group which consists of 2 kinds or more which are chosen from organic group and hydrogen group of functional group, or monovalent which consist of one, two or more kinds of organic group of monovalent, as for X with alkoxy group, or halogen atom, as for p it is a quantity which it is satisfied  $0 < p < 4$ )

【0012】

It can utilize polytetrafluoroethylene, poly chlorotrifluoroethylene, poly hexafluoropropylene, tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer etc ideally in water repellency fluoroplastics.

secondary particle diameter of water repellency fluoroplastics is particle diameter of agglomerate of fluororesin particle (primary particle) which is observed electron microscope here.

【0013】

As for film thickness of surface layer, it is desirable to make  $0.4 \mu\text{m}$  or less.

そうすれば、光の乱反射による白濁を防止することができ、表面層は実質的に透明となる。

さらに表面層の膜厚を、 $0.2\mu\text{m}$ 以下にすると一層好ましい。

そうすれば、光の干渉による表面層の発色を防止することができる。

また表面層が薄ければ薄いほどその透明度は向上する。

更に、膜厚を薄くすれば、表面層の耐摩耗性が向上する。

【0014】

表面層には、Ag、Cu、Znのような金属を添加することができる。

前記金属を添加した表面層は、表面に付着した細菌や黴を暗所でも死滅させることができる。

【0015】

表面層にはPt、Pd、Ru、Rh、Ir、Osのような白金族金属を添加することができる。

前記金属を添加した表面層は、光触媒の酸化還元活性を増強でき、有機物汚れの分解性、有害気体や悪臭の分解性を向上させることができる。

【0016】

本発明の適用可能な基材としては、その材質としては、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、それらの組合せ、それらの積層体が好適に利用できる。

本発明の適用可能な基材は、表面の防滴性、水切れ性、水系汚れ付着防止性、流水洗浄性、着氷雪防止性等の表面を超撥水性にすることにより解決できる課題を有するあらゆる基材に適用できる。

【0017】

表面の防滴性が要求される基材としては、自動車のサイドガラス、鉄道車両用の窓ガラスなどの乗物の窓ガラス、自動車のフロントガラス、オートバイの風防ガラスなどの乗物の風防ガラス、自動車のドアミラ、オートバイのバックミラなどの車両用ミラ、自動車の前照灯カバー、オートバイの前照灯カバーなどの車両用照明カバー、オートバ

So, if it does, clouding is prevented with diffuse reflectance of light to be possible, surface layer substantially becomes transparent.

Furthermore when film thickness of surface layer, is designated as  $0.2\mu\text{m}$  or less, it is more desirable.

So, if it does, coloration of surface layer can be prevented by interference of light.

In addition if surface layer is thin, clarity of thin extent improves.

Furthermore, if film thickness is made thin, abrasion resistance of surface layer improves.

[0014]

metal like Ag, Cu, Zn can be added in surface layer.

surface layer which adds aforementioned metal extermination can do the bacterium and mold which deposit in surface even with dark place.

[0015]

platinum group metal like Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os can be added in surface layer.

surface layer which adds aforementioned metal be able to reinforce the oxidation and reduction activity of photocatalyst, decomposability, toxic gas of organic fouling and decomposability of bad odor it can improve.

[0016]

As applicable substrate of this invention, metal, ceramic, glass, plastic, wood, it can utilize those combinations and those laminate of stone and cement, concrete, fiber, cloth, ideally as the material.

It can apply applicable substrate of this invention, to all substrate which possess the problem which can be solved drip resistance, water removal behavior, aqueous system contamination prevention characteristic and running water rinse characteristic of surface, by designating antiicing property or other surface as super water repellency characteristic.

[0017]

With helmet shield, camera lens, camera lens cover or other transparent substrate, mirror substrate (Or on that adhering film which is done) for instrument panel cover, construction window glass, road face, outdoors illumination cover, eyeglass lens, goggles, motorcycle like the instrument panel cover of illumination cover, motorcycle for headlight cover or other vehicle of headlight

イの計器盤カバーのような計器盤カバー、建築用窓ガラス、道路鏡、屋外照明カバー、眼鏡レンズ、ゴーグル、オートバイ用のヘルメットシールド、カメラレンズ、カメラレンズカバーなどの透明基材、鏡基材(又はその上に貼着するフィルム)で雨滴等の付着により視認性を失うもの;碍子(又はその上に貼着するフィルム)のように水滴の付着が電気絶縁性を低下させるもの;熱交換器用のフィン(又はその上に貼着するフィルム)のように、通風路に水滴が連結することにより効率を低下させるもの;などが好適に利用できる。

## 【0018】

表面の水切れ性が要求される基材としては、食器、浴槽、便器、洗面台、キッチンシンク、流し、調理レンジ、食器洗浄器、食器乾燥器、食器棚、水切り籠、浴室用床材、浴室用壁材、浴室用天井材、乗物の外装及び塗装(又はその上に貼着するフィルム)のように、表面の水切れがよいことにより、速乾性、水付着による微生物繁殖防止性などが期待できる基材に好適に利用できる。

## 【0019】

表面の水系汚れ付着防止性が要求される基材としては、食器、浴槽、便器、洗面台、キッチンシンク、流し、調理レンジ、食器洗浄器、食器乾燥器、食器棚、水切り籠、浴室用床材、浴室用壁材、浴室用天井材、航空機、海辺の建築物(又はその上に貼着するフィルム)のように、表面に水垢汚れやカルシウム塩やマグネシウム塩が付着し、それにより外観上の汚れを呈するもの;コンクリート系建材のように、アルカリ塩が付着し、長期的には内部拡散して芯材を侵すもの;などが好適に利用できる。

## 【0020】

表面の流水洗浄性が要求される基材としては、建材、建物外装、窓枠、建築用窓ガラス、乗物用窓ガラス、乗物の外装及び塗装、看板、交通標識、道路用遮音壁、鉄道用遮音壁、ガードレールの外装及び塗装、屋外照明カバー、橋梁、碍子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー、ビニルハウス、車両用照明灯のカバー、視線誘導標、道路用反射板、道路用化粧板、高欄、車両用ミラ、屋外監視カメラ(又はその上に貼着するフィルム)などの降雨にさらされ、それにより清浄化されうる屋外部材;トンネル内装及び塗装、

cover、motorcycle of the mirror、automobile for back mirror or other vehicle of door mirror、motorcycle of windshield、automobile of windshield or other passenger vehicle of the windshield、motorcycle of window glass、automobile of window glass or other passenger vehicle for side glass、railroad vehicle of automobile as the substrate where drip resistance of surface is required, those which lose the visual recognition due to raindrop or other deposit; Like insulator (Or on that adhering film which is done) those which decrease; such as can utilize efficiency ideally due to fact that deposit of water drop those which decrease; like fin (Or on that adhering film which is done) for heat exchanger, water drop connects the electrical insulating property to air passage.

## 【0018】

cookware、bath、toilet、bathroom counter、kitchen sink、it lets flow as substrate where water removal behavior of surface is required, cooking range、cookware cleaner、cookware dryer、cookware shelf、dewatering basket, like outdoor and coating (Or on that adhering film which is done) of ceiling material、passenger vehicle for wall material、bathroom of flooring、bathroom of bathroom, it can utilize ideally in substrate which can expect microorganism contamination prevention characteristic etc with rapid drying、water deposit due to fact that water removal of surface is good.

## 【0019】

cookware、bath、toilet、bathroom counter、kitchen sink、it lets flow as substrate where aqueous system contamination prevention characteristic of surface is required, like building (Or on that adhering film which is done) of the cooking range、cookware cleaner、cookware dryer、cookware shelf、dewatering basket and ceiling material、airplane、seaside for wall material、bathroom of flooring、bathroom of the bathroom, those where water stain soiling and calcium salt and magnesium salt deposit in surface, display soiling on external appearance with that; Like concrete building material, alkali salt deposits, internal scattering does to long term and those which damage core; such as can utilize ideally.

## 【0020】

outdoors member; tunnel internally mounting and coating、building material、building internally mounting、window frame、window glass、housing、toilet、bath、bathroom counter、lighting fixture、illumination cover、kitchen goods、cookware、cookware cleaner、cookware dryer、sink which outdoor of window glass、passenger vehicle for the building material、building outdoor、window frame、construction window glass、passenger vehicle and outdoor of sound blocking wall、guard rail for sound blocking wall、railroad of coating、signboard、traffic sign、road and the decorative panel、balustrade for deflector、road of cover、

建材、建物内装、窓枠、窓ガラス、住宅設備、便器、浴槽、洗面台、照明器具、照明カバー、台所用品、食器、食器洗浄器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇、浴室用床材、浴室用壁材、浴室用天井材、キッチンシンク(又はその上に貼着するフィルム)などの流水で洗浄可能な部材;などが好適に利用できる。

【0021】

表面の着氷雪防止性が要求される基材としては、屋根材、アンテナ、送電線、氷雪滑走具などが好適に利用できる。

【0022】

その他、真空容器内壁(又はその上に貼着するフィルム)のように、基材表面に付着した水分の速やかな除去が要求される基材、生体親和性材料などにも利用できる可能性がある。

【0023】

次に、基材表面に、光触媒性酸化粒子とシリコンと撥水性フッ素樹脂とを含有する表面層が形成されている防汚性部材の製法について説明する。

この場合の製法は、基本的には、基材表面にコ-ティング組成物を塗布し、硬化させることによる。

【0024】

ここでコ-ティング組成物は、光触媒粒子、撥水性フッ素樹脂の他にシリコンの前駆体を必須構成要件とし、その他に水、エタノール、プロパノール等の溶媒や、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、マレイン酸等のシリコンの前駆体の加水分解を促進する触媒や、トリブチルアミン、ヘキシルアミンなどの塩基性化合物類、アルミニウムトリイソプロポキシド、テトライソプロピルチタネ-トなどの酸性化合物類等のシリコンの前駆体を硬化させる触媒や、シランカップリング剤等のコ-ティング液の分散性を向上させる界面活性剤などを添加してもよい。

【0025】

ここでシリコンの前駆体としては、平均組成式

line of sight inviting road marking、road of the illumination lamp for coating、outdoors illumination cover、bridge、insulator、solar battery cover、solar heat water heater heat collection cover、vinyl house、vehicle、are exposed by mirror、outdoors supervisory camera (Or on that adhering film which is done) or other rainfall for vehicle as substrate where running water rinse characteristic of surface is required, with that cleaning can be done, It can utilize washable member; etc ideally with ceiling material、kitchen sink (Or on that adhering film which is done) or other running water for the wall material、bathroom of flooring、bathroom of cooking range、kitchen food、ventilation fan、bathroom.

【0021】

It can utilize roofing material、antenna、transmission line、ice and snow gliding tool etc ideally as substrate where the antiicing property of surface is required.

【0022】

In addition, like vacuum container inside wall (Or on that adhering film which is done), there is a possibility which can be utilized even in substrate、bioaffinity material etc where rapid removal of moisture which deposits in substrate surface is required.

【0023】

Next, you explain to substrate surface, concerning production method of antifouling property member where surface layer which contains photocatalytic oxide particle and silicone and water repellency fluoroplastics is formed.

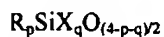
By fact that coating composition coating fabric it does production method in this case, to basic, in substrate surface, hardens.

【0024】

catalyst and tributyl amine where here coating composition designates the precursor of silicone as necessary constitution requirement to other than photocatalyst particle、water repellency fluoroplastics, in addition promotes hydrolysis of precursor of water, ethanol、propanol or other solvent and hydrochloric acid、nitric acid、sulfuric acid、acetic acid、maleic acid or other silicone、hexyl amine or other basic compound and aluminum tri isopropoxide, the catalyst which hardens precursor of tetraisopropyl titanate or other acidic compound or other silicone and, dispersibility of silane coupling agent or other coating liquid it is possible to add detergent etc which improves.

【0025】

Here as precursor of silicone, average composition formula



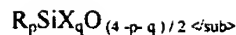
(式中、R は一価の有機基の 1 種若しくは 2 種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた 2 種以上からなる官能基であり、X はアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、p 及び q は  $0 < p < 2$ 、 $0 < q < 4$  を満足する数である)で表されるシロキサンからなる塗膜形成要素、又は一般式  $R_pSiX_{4-p}$  (式中、R は一価の有機基の 1 種若しくは 2 種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた 2 種以上からなる官能基であり、X はアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、p は 1 または 2 である)で表される加水分解性シラン誘導体からなる塗膜形成要素、が好適に利用できる。)

【0026】

ここで上記加水分解性シラン誘導体からなる塗膜形成要素としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジプロポキシシラン、フェニルメチルジブトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリプロポキシシラン、n-プロピルトリブトキシシラン、γ-グリコキシジプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシジプロピルトリメトキシシラン等が好適に利用できる。

【0027】

また上記シロキサンからなる塗膜形成要素としては、上記加水分解性シラン誘導体の部分加水分解及び脱水縮重合、又は上記加水分解性シラン誘導体の部分加水分解物と、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジエトキシジメトキシシラン等の部分加水分解物との脱水縮重合等で作製することができる。



It can utilize paint film formation element, which consists of hydrolyzable silane derivative which is displayed with paint film formation element, or General Formula  $R_pSiX_{4-p}$  (In Formula, as for R with functional group which consists of 2 kinds or more which are chosen from organic group and hydrogen group of functional group, or monovalent which consist of one, two or more kinds of organic group of monovalent, as for X with alkoxy group, or halogen atom, as for p it is 1 or 2.) which consists of siloxane which is displayed with (In Formula, as for R with functional group which consists of 2 kinds or more which are chosen from organic group and hydrogen group of functional group, or monovalent which consist of one, two or more kinds of organic group of monovalent, as for X with alkoxy group, or halogen atom, as for p and q it is a quantity which it is satisfied  $0 < p < 2$ ,  $0 < q$

【0026】

As paint film formation element which consists of above-mentioned hydrolyzable silane derivative here, the methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, methyl tripropoxy silane, methyl tributoxysilane, ethyl trimethoxysilane, ethyl triethoxysilane, ethyl tripropoxy silane, ethyl tributoxysilane, phenyl trimethoxysilane, phenyl triethoxysilane, phenyl tripropoxy silane, phenyl tributoxysilane, dimethyl dimethoxy silane, dimethyl diethoxy silane, dimethyl dipropoxy silane, dimethyl dibutoxy silane, diethyl dimethoxy silane, the diethyl diethoxy silane, diethyl dipropoxy silane and diethyl dibutoxy silane, phenylmethyl dimethoxy silane, phenylmethyl diethoxy silane, phenylmethyl dipropoxy silane, phenylmethyl dibutoxy silane, n-propyl trimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, n-propyl tripropoxy silane and n-propyl tributoxysilane, the;ga-glycooxide it can utilize キシ propyl trimethoxysilane, ;ga-acryloxy propyl trimethoxysilane etc ideally.

【0027】

In addition partial hydrolysis of above-mentioned hydrolyzable silane derivative and it can produce with partially hydrolyzed product of dehydration condensation polymerization, or above-mentioned hydrolyzable silane derivative and dehydration condensation polymerization etc of tetramethoxy silane, tetraethoxysilane, tetrapropoxy silane, tetrabutoxy silane, diethoxy dimethoxy silane or other partially hydrolyzed product as paint film formation element which consists of the above-mentioned siloxane.

【0028】

上記コ-ティング組成物の塗布方法としては、スプレ-コ-ティング法、ディップコ-ティング法、フロ-コ-ティング法、スピ-ンコ-ティング法、ロールコ-ティング法、刷毛塗り、スポンジ塗り等の方法が好適に利用できる。

硬化方法としては、熱処理、室温放置、紫外線照射等により重合させて行うことができる。

【0029】

次に、基材表面に、光触媒粒子と無定型シリカと撥水性フッ素樹脂とを含有する表面層が形成されている防汚性部材の製法について説明する。

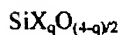
この場合の製法は、基本的には、基材表面にコ-ティング組成物を塗布し、硬化させることによる。

【0030】

ここでコ-ティング組成物は、光触媒粒子、撥水性フッ素樹脂の他にシリカ粒子又はシリカの前駆体を必須構成要件とし、その他に水、エタノール、プロパノール等の溶媒や、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、マレイン酸等のシリカの前駆体の加水分解を促進する触媒や、トリブチルアミン、ヘキシルアミンなどの塩基性化合物類、アルミニウムトリイソプロポキシド、テトライソプロピルチタネートなどの酸性化合物類等のシリカの前駆体を硬化させる触媒や、シランカップリング剤等のコ-ティング液の分散性を向上させる界面活性剤などを添加してもよい。

【0031】

ここでシリコンの前駆体としては、平均組成式



(式中、X はアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、q は  $0 < q < 4$  を満足する数である)で表されるシリケートからなる塗膜形成要素、又は一般式  $\text{SiX}_4$  (式中、R は一価の有機基の 1 種若しくは 2 種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた 2 種以上からなる官能基であり、X はアルコキシ基、又は、ハロゲン原子である)で表される 4 官能加水分解性シラン誘導体からなる塗膜形成要素等が好適に利用できる。)

【0032】

ここで上記 4 官能加水分解性シラン誘導体から

【0028】

As application method of above-mentioned coating composition, it can utilize spray coating method, dip coating method, flow coating method, spin coating method, roll coating method, brush coating, sponge painting or other method ideally.

As curing method, polymerizing with thermal processing, room temperature leaving, and ultraviolet light illumination etc it does, it is possible.

【0029】

Next, you explain to substrate surface, concerning production method of antifouling property member where surface layer which contains photocatalyst particle and amorphous silica and water repellency fluoroplastics is formed.

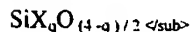
By fact that coating composition coating fabric it does production method in this case, to basic, in substrate surface, hardens.

【0030】

catalyst and tributyl amine where here coating composition designates the precursor of silica particle or silica as necessary constitution requirement to other than photocatalyst particle, water repellency fluoroplastics, in addition promotes hydrolysis of precursor of water, ethanol, propanol or other solvent and hydrochloric acid, nitric acid, sulfuric acid, acetic acid, maleic acid or other silica, hexyl amine or other basic compound and aluminum tri isopropoxide, catalyst which hardens precursor of tetraisopropyl titanate or other acidic compound or other silica and, dispersibility of silane coupling agent or other coating liquid it is possible to add detergent etc which improves.

【0031】

Here as precursor of silicone, average composition formula



It can utilize paint film formation element etc which consists of quaternary hydrolyzable silane derivative which is displayed with paint film formation element, or General Formula  $\text{SiX}_4$  (In Formula, as for R with functional group which consists of 2 kinds or more which are chosen from organic group and hydrogen group of functional group, or monovalent which consist of one, two or more kinds of organic group of monovalent, the X is alkoxy group, or halogen atom.) which consists of silicate which is displayed with (In Formula, as for X with alkoxy group, or halogen atom, as for the q it is a quantity which it is satisfied  $0 < q$

【0032】

It can utilize tetramethoxy silane, tetraethoxysilane,

なる塗膜形成要素としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジエトキシジメトキシシラン等が好適に利用できる。

【0033】

また上記シリケートからなる塗膜形成要素としては、上記4官能加水分解性シラン誘導体の部分加水分解及び脱水縮重合等で作製することができる。

【0034】

上記コ-ティング組成物の塗布方法としては、スプレ-コ-ティング法、ディップコ-ティング法、フロ-コ-ティング法、スピコ-ティング法、ロールコ-ティング法、刷毛塗り、スポンジ塗り等の方法が好適に利用できる。

硬化方法としては、熱処理、室温放置、紫外線照射等により重合させて行うことができる。

【0035】

【実施例】

アナタ-ゼ型酸化チタンゾル(日産化学、TA-15)と、シリカゾル(日本合成ゴム、グラスカT2202のA液)と、メチルトリメトキシシラン(日本合成ゴム、グラスカT2202のB液)と、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粒子(ダイキン工業、ルブロンL-5、1次粒子径0.2 $\mu$ m、2次粒子径7 $\mu$ m)と、エタノールを混合し、2-3分攪拌して得たコ-ティング液を、スプレ-コ-ティング法にて5 $\times$ 10cm角の施釉タイル基材(東陶機器、AB02E11)上に塗布し、200 deg Cで10分熱処理して、アナタ-ゼ型酸化チタン粒子33重量部、ポリテトラフルオロエチレン粒子66重量部、シリカ6重量部、シリコン5重量部からなる膜厚5 $\mu$ mの表面層を形成した#1試料を得た。

#1試料の水との接触角は140°であった。

次いで#1試料表面に、紫外線光源(三共電気、ブラックライトブル-(BLB)蛍光灯)を用いて0.3mW/cm<sup>2</sup>の紫外線照度で1日照射し、#2試料を得た。

その結果、#2試料の水との接触角は146°とやや上昇する傾向を示した。

tetrapropoxy silane, tetrabutoxy silane, diethoxy dimethoxy silane etc ideally as paint film formation element which consists of above-mentioned quaternary hydrolyzable silane derivative here.

【0033】

In addition it can produce with partial hydrolysis and dehydration condensation polymerization etc of the above-mentioned quaternary hydrolyzable silane derivative as paint film formation element which consists of the above-mentioned silicate.

【0034】

As application method of above-mentioned coating composition, it can utilize spray coating method, dip coating method, flow coating method, spin coating method, roll coating method, brush coating, sponge painting or other method ideally.

As curing method, polymerizing with thermal processing, room temperature leaving, and ultraviolet light illumination etc it does, it is possible.

【0035】

[Working Example(s)]

anatase titanium dioxide sol (Nissan Chemical Industries, Ltd. (DB 69-054-4069), TA-15) with, silica sol (JSR Corporation (DB 69-056-7144), Aliquid of glass mosquito T2202) with, methyl trimethoxysilane (JSR Corporation (DB 69-056-7144), Bliquid of glass mosquito T2202) with, polytetrafluoroethylene (PTFE) particle (Daikin Industries Ltd. (DB 69-054-0356), Lubron L-5, 1 next particle diameter 0.2 $\mu$ m, secondary particle diameter 7 $\mu$ m) with, it mixed ethanol, 2-3 min agitated and with the spray coating method coating fabric it did coating liquid which is acquired, on the enameling tile substrate (Toto Ltd. (DB 69-057-3886), AB02E11) of 5 X 10 cm square, 10 min thermal processing did with 200 deg C, surface layer of the film thickness 5 $\mu$ m which consists of anatase titanium dioxide particle 33 parts by weight, polytetrafluoroethylene particle 66 parts by weight, silica 6 parts by weight, silicone 5 parts by weight it was formed # it acquired 1 sample.

# contact angle of water of 1 sample was 140°.

Next, # 1 day it irradiated to 1 sample surface, with ultraviolet light illumination of 0.3 mW/cm<sup>2</sup> making use of ultraviolet light source (Sankyo Denki Co. Ltd. (DB 69-163-3952), blacklight blue (BLB) fluorescent lamp), # acquired 2 sample.

As a result, # contact angle of water of 2 sample 146° with showed the tendency which rises a little.

これは、光触媒作用によりシリコン分子中のシリコン原子に結合するオルガノ基が水酸基に置換され、外気に露出したシリコンが親水性を呈するために、外気に露出した親水性を呈する部分と、撥水性フッ素樹脂が外気に露出した撥水性を呈する部分の双方が表面に微視的に分散された構造がより確実に実現されるためと考えられる。

## 【0036】

次に、#2 試料及びテトラフルオロエチレン板(水との接触角 105°)について、水滴の流滴性を調べた。

その結果、テトラフルオロエチレン板では 90° 近く傾斜させるとようやく水滴は付着表面から移動した。

しかし、完全に表面から除去はされずに、水が移動した跡に糸を引くように残留する水跡が観察された。

それに対し、#2 試料では、20° 程度の傾斜で水滴は転がり、しかも水が移動した跡にも残留水は全く観察されなかった。

## 【0037】

## 【発明の効果】

本発明によれば、基材表面が水との接触角に換算して 140° 以上の超撥水性を呈し、かつその超撥水性を恒久的に維持することが可能となるので、基材に、防滴性、水系汚れ付着防止性、流水洗浄性、着雪防止性等の性質を付加することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明に係る部材の表面構造を示す図。

## 【図2】

本発明に係る部材の他の表面構造を示す図。

## 【図3】

本発明に係る部材の他の表面構造を示す図。

Because silicone where as for this, organo basis which is connected to silicon atom in silicone molecule with photocatalytic activity is substituted by hydroxy group, exposes in external air displays hydrophilicity, portion which displays hydrophilicity which is exposed in external air and, It is thought for sake of structure where both parties of the portion which displays water repellency which water repellency fluoroplastics exposes in external air are dispersed to microscopic to surface is actualized more securely.

## 【0036】

Next, style drop characteristic of water drop was inspected #concerning 2 sample and tetrafluoroethylene sheet (contact angle 105 ° of water).

Finally as a result, when with tetrafluoroethylene sheet 90 ° it inclines soon, it moved water drop from deposit surface.

But, completely as for removal do, in order to pull yarn to the trace which water moved, water trace which remains was observed from surface.

Vis-a-vis that, # with 2 sample, at inclination of 20 ° extent as for the water drop rolling, furthermore you did not observe residual water completely even in trace which water moved.

## 【0037】

## 【Effects of the Invention】

According to this invention, substrate surface converting to contact angle of the water, to display super water repellency characteristic of 140 degrees or greater, at sametime because that super water repellency characteristic is maintained becomes possible in durable, to substrate, drip resistance, aqueous system contamination prevention characteristic and running water rinse characteristic, prevention of snow adhesion characteristic or other property is added becomes possible.

## 【Brief Explanation of the Drawing(s)】

## 【Figure 1】

Figure which shows surface structure of member which relates to this invention.

## 【Figure 2】

Figure which shows other surface structure of member which relates to this invention.

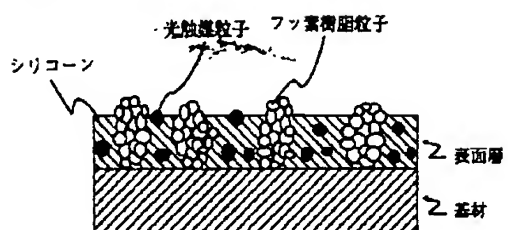
## 【Figure 3】

Figure which shows other surface structure of member which relates to this invention.



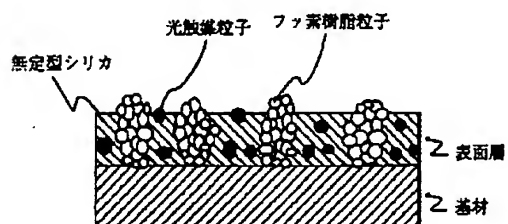
## Drawings

【図1】



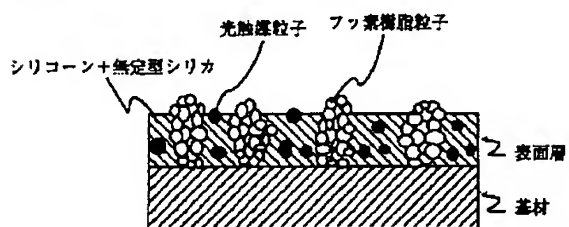
[Figure 1]

【図2】



[Figure 2]

【図3】



[Figure 3]